

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-146774

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>  
D 06 M 15/647  
// D 06 M 101:38

識別記号 庁内整理番号  
9048-4L

⑬公開 平成3年(1991)6月21日

9048-4L D 06 M 15/647

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 ポリウレタン弾性繊維用油剤

⑮特 願 平1-277564

⑯出 願 平1(1989)10月25日

⑰発明者 山 中 成 介 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑱発明者 曾 我 孝 史 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑲発明者 水 弘 洋 司 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑳出 願 人 松本油脂製薬株式会社 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

㉑代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

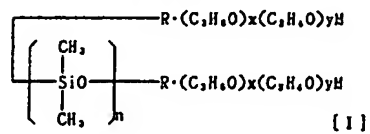
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリウレタン弾性繊維用油剤

## 2. 特許請求の範囲

1. (1) ベース処理剤、および(2)一般式[1]



[式中、Rは炭数数2～6の二価の炭化水素基、Mは水素原子、炭化水素基、アルキルアミノ基、もしくはアシル基、n=50～150、x=0～10、y=0～10(x、yが同時に0になることはない)]

で示されるポリエーテルアルキル変性シリコンオイルを含有し、30℃における油剤粘度が50センチストーク以下のポリウレタン弾性繊維用油剤。

2. (ポリ)オキシアルキレン鋼の分子量が44～1020である請求項1に記載のポリウレタン

弾性繊維用油剤。

3. 一般式[1]のポリエーテルアルキル変性シ

リコンオイルが全油剤に対し0.1～10重量%含まれる請求項1に記載のポリウレタン弾性繊維用油剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はポリウレタン弾性繊維を製造するための処理剤に関するものである。

## 従来の技術

ポリウレタン弾性繊維は、従来から、溶液紡糸法、乾式紡糸法、湿式紡糸法等の方法によって作られているが、いずれの方法にしても紡糸時に繊維をポビンに巻取った際、繊維どうしが膠着し、そのため、このポビンを解着する際、大きな変力変動が発生し、後加工工程の糸切れの発生の主因となっていた。この膠着を防止する方法に関しては、従来から多くの提案がなされている。(特公昭41-286号公報、特公昭40-5557号公報、特公昭45-40719号公報、特開昭4

8-19893号公報、特開昭57-128270号公報等)。

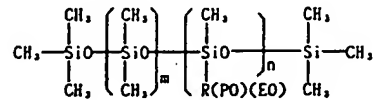
代表的なものは、鉱油および/またはポリオルガノシロキサンへの金属石鹸分散物や、金属石鹸の代わりにポリオキシアルキレン変性シリコンオイル(ランダム重合物)の様な高分子液体成分を分散したもの、アミン成分の配合によってフィラメントの反応基を失活させる様な油剤を付着させる方法等が実施されている。更に、ポリウレタン弾性繊維の本質的な性質として、他の衣料用繊維(ナイロン、ポリエステル等)に比べヤング率が低く、非常に伸び易いという点がある。この点は、他の繊維と比べて特異な性質であるため、非常に有利な性質である反面、整経、編立て等の後加工工程におけるガイド等の摩擦抵抗を異常に大きくするという欠点となっている。

この摩擦抵抗には高速(100~1000m/min)での繊維-金属(F/M $\mu$ d)、繊維-セラミック等との摩擦抵抗と、超低速(0.1~10m/min)における繊維-繊維(F/F $\mu$ s)、繊維-金属(F/

M $\mu$ s)がある。

ポリウレタン弾性繊維を使用するの編、織工程でのトラブル(糸切れ、単糸割れ、織斑等)を少なくすることにはF/M $\mu$ dが大切であり、織物、織物の品質(品位…経筋、ストリーク等)を向上するには、F/F $\mu$ s、F/M $\mu$ sが非常に重要な項目である。

F/F $\mu$ sおよびF/M $\mu$ sを低下させて織織物の品質を向上させるために、従来ポリエーテル変性シリコンオイルや金属石鹸が用いられていた。従来用いられていたポリエーテル変性シリコンオイルの代表的な例はUCC社製シリコンSF-7001、トーレシリコン社製シリコンSF-8410、信越化学工業社製シリコンSP-3711等である。これらは、下記一般式:



で示されるごとくオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレンエーテル基がジメチルシロキサ

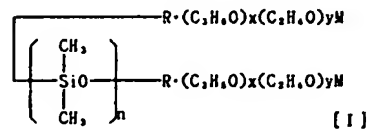
ン骨格中にランダムに結合しているものであり、その結果ベースオイルとの相溶性が低く、F/F $\mu$ sやF/M $\mu$ sを低下させるに十分な量のシリコンオイルを用いようとするとベースオイルとシリコンオイルとの相溶性を上げるためのつなぎ剤が必要不可欠であった点である。このつなぎ剤としては従来、ジオクチルフタレート等のエステル類、イソステアリアルアルコール等のアルコール類を10~30%程度用いているが、これらの成分はポリウレタン繊維に対して膨潤または黄変等の作用を有するため好ましいものではない(例えば特公昭53-81798号公報、特公昭51-37998号公報等)。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は上述したこときつなぎ剤を全く用いることなく、あるいはその使用量を著しく低減し得るポリウレタン弾性繊維用油剤を提供し、これによって、ポリウレタン弾性繊維の膨潤、変色等の問題や織物における品位、経筋等の問題を解決することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、(1)ベース処理剤、および(2)一般式[1]



[式中、Rは炭素数2~6の二価の炭化水素基、Mは水素原子、炭化水素基、アルキルアミノ基、もしくはアシル基、n=50~150、x=0~10、y=0~10(x、yが同時に0になることはない)]

で示されるポリエーテルアルキル変性シリコンオイルを含有し、30℃における油剤粘度が50センチストーク以下のポリウレタン弾性繊維用油剤に関する。

本発明に用いられるポリエーテルアルキル変性シリコンオイルは従来この種の目的に用いられていたポリエーテルアルキル変性シリコンオイルと異なり、ポリジメチルシロキサン骨格の両末

端にオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレンエーテル変性基を有する点に特徴があり、これによって、従来必須であったつなぎ剤を完全に零にするかあるいは著しく軽減できる。

本発明において用いられるポリエーテルアルキル変性シリコンオイルにおいてジメチルポリシロキサン骨格は $n=50\sim150$ が好ましく、より好ましくは $70\sim130$ である。 $n$ が $50$ より小さいときは本成分の分子量が小さくなるため、織物品位(経筋)への改良効果がなく、 $n$ が $150$ より大きいときはベース油への相溶性が低下し、所要量配合すると安定性が低下する。ジメチルシロキサンを構成するメチル基の一部はアルキル基あるいはフェニル基等で変性されていてもよい。このような変性基を含むポリジメチルポリシロキサンも本発明ポリジメチルシロキサンに包含される。

ポリジメチルシロキサン両末端とオキシアルキレン基間に介在する $R$ は炭素数 $2\sim6$ のアルキル基であるが、通常は $3\sim4$ のアルキル基が使用される。

ポリオキシアルキレン鎖の末端は水素原子であってもよいが、適当な基、例えばアルキル基やフェニル基のごとき炭化水素基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、アルキルアミノ基等で封鎖されていてもよい。また特殊な例としてコハク酸、マレイン酸やフタル酸等で部分エステル化または完全エステル化されていてもよい。さらにポリイソシアネートで鎖延長したものであってもよい。特に好ましくはアルキルアミノ基で封鎖したものや、コハク酸、マレイン酸等でエステル封鎖したものである。

本発明ポリエーテルアルキル変性シリコンオイルはそれ自体の分子量が $7500\sim9700$ 、特に $8300\sim9100$ 程度が好ましく、またそれ自体の粘度が $150\sim300$  cps( $30^\circ\text{C}$ )程度のものが好適であり、水に対し不溶である。

本発明ポリエーテル変性シリコンオイルは織機用油剤全量の $0.1\sim5$ 重量%、より好ましくは $0.2\sim3$ 重量部配合するのが好ましい。

本発明に用いられるベース処理剤としては鉱物

油、ポリオルガノシロキサン、天然または合成エステル類、およびこれらを主成分とする配合油剤等、従来織機用潤滑剤として用いられていたものであればいずれも使用可能であるが、本発明にとって特に有用なベース処理剤は鉱物油および/またはポリオルガノシロキサン単品もしくは、これらを主成分とする配合油剤である。

本発明において(ポリ)オキシアルキレン基は前述のごときポリジメチルシロキサンの両末端に結合しており、酸化エチレンまたは酸化プロピレンの付加物であり、両者はそれぞれ単独で結合していてもよく、あるいは両者がランダムまたはブロック重合体を形成していてもよい。 $x$ および $y$ はそれぞれ独立して $0\sim10$ の数であるが、 $x$ および $y$ が同時に零であることはない。また両末端のオキシアルキレン基の $x$ または $y$ は同一でなくともよい。 $x$ と $y$ の好ましい範囲は $x:2\sim8$ 、 $y:3\sim9$ であり、特に好ましくはポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン共重合(POEO)鎖、特に前者対後者のモル比が $1/0.3\sim1/6$ のものである。また、POEO鎖の分子量は $100\sim1000$ 、特に $400\sim800$ が好ましい。一般式[I]で示される両末端ブロック型ポリエーテル変性シリコンオイルの $R$ 、 $R'$ 、POEOおよび分子量等は使用するベース処理剤の種類や粘度、配合量、目的とするポリウレタン弾性繊維用油剤の粘度等を考慮して適宜選択すればよい。

油、ポリオルガノシロキサン、天然または合成エステル類、およびこれらを主成分とする配合油剤等、従来織機用潤滑剤として用いられていたものであればいずれも使用可能であるが、本発明にとって特に有用なベース処理剤は鉱物油および/またはポリオルガノシロキサン単品もしくは、これらを主成分とする配合油剤である。

鉱物油としては、ポリウレタン弾性繊維用油剤の粘度が $30^\circ\text{C}$ で $50$ センチストーク以下になるものであれば、任意のものを選んで良いが、通常は鉱物油自体の粘度が $4\sim20$  cs程度である低粘度油が繊維の摩擦低減の点から望ましい。特に精製流動パラフィンやポリウレタン弾性繊維を黄変、膨潤させることがなく、好ましいものである。

ポリオルガノシロキサンはポリジメチルシロキサンが汎用品であることから、これが最も望ましいが、このメチル基の一部は他のアルキル基、フェニル基等の一価の有機基で置換されてもよい。粘度は鉱物油の場合と同様に、ポリウレタン弾性繊維用油剤の粘度が $30^\circ\text{C}$ で $50$  cs以下となるよう

なものであれば、任意でよいが、通常は5～20cs程度の低粘度のものが鉱物油と同じ理由で望ましい。

鉱物油とポリオルガノシロキサンを混合して用いてもよく、その比率は限定的ではない。

ベース処理剤の配合量は好ましくは繊維用油剤全量の50～99重量%、より好ましくは60～99重量%である。

本発明油剤は更に膠着防止剤、つなぎ剤、帯電防止剤等を含んでいてもよい。

膠着防止剤としては金属石鹸、変性シリコーンオイル類等が例示される。

金属石鹸は、一般にステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等が使用されるが、中でもステアリン酸マグネシウムは膠着防止、平滑性が優れるため、よく使用される。使用量は原油安定性、スカム、膠着防止性等の関係からベース処理剤全量の5%以下が望ましい。

変性シリコーンオイル類としてはアルキル変性

シロキサンレジン、アミノ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン類、ポリオキシアルキレン変性シリコーンオイル等が例示される。これらの変性シロキサン類はベース処理剤全量に対し5重量%以下が適当である。

本発明においてつなぎ剤(均一化剤)の使用は必ずしも必要でないが、他の成分との相溶性あるいは混合するベース処理剤の種類と一般式[1]で示される本発明ポリエーテルアルキル変性シリコーンオイルの種類や所要配合量によってはなお少量のつなぎ剤の使用が望ましい場合がある。その様な場合であっても、従来より著しくその使用量を低減することができる。つなぎ剤の好ましい使用量は処理剤全量に対して0～20重量%、特に0～5重量%である。

つなぎ剤としては、アルコール類、例えばヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール等；エステル類、例えばジオクチルセバケート、ジラウリルフタレート、イソオクチルステアレート、イソプロピルミリステート等が例示される。

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

#### 実施例

市販のポリウレタン弾性糸(140de)をn-ヘキササンを使用して超音波洗浄法で連続脱脂し、ノール系を作製後、以下の様な組成の油剤(ポリウレタン弾性繊維用油剤)をフィラメント重量に対し、約5%付与した。

#### 油剤A(本発明)

13cs鉱物油	10
10csポリジメチルシロキサン	86
ステアリン酸マグネシウム	2
本発明変性シリコーンオイル① (油剤粘度10.7cs、30℃)	2

#### 油剤B(本発明)

10cs鉱物油	42.5
20csポリジメチルシロキサン	35
フタル酸エステル	15
ポリオキシアルキレン変性シリコーン(ラングム型)	2
ポリエーテルアルキル変性シリコーンレジン	5

本発明変性シリコーンオイル②  
(油剤粘度16.8cs、30℃) 0.5

#### 油剤C(本発明)

10csポリジメチルシロキサン	90
ポリエーテルアルキル変性シリコーンレジン	4.5
イソステアリンアルコール	5
本発明変性シリコーンオイル③ (油剤粘度9.2cs、30℃)	0.5

#### 油剤D(本発明)

20csポリジメチルシロキサン	98
本発明変性シリコーンオイル④ (油剤粘度17.1cs、30℃)	1

#### 油剤E(比較例)

13cs鉱物油	10
10csポリジメチルシロキサン	88
ステアリン酸マグネシウム (油剤粘度10.5cs、30℃)	2

#### 油剤F(比較例)

10cs鉱物油	43
20csポリジメチルシロキサン	35
フタル酸エステル	15

ポリオキシアルキレン変性  
シリコーン(ランダム型) 2

ポリエーテルアルキル変性  
シリコーンレジン 5  
(油剤粘度16.7cs、30℃)

## 油剤G(比較例)

10csポリジメチルシロキサン 90

ポリエーテルアルキル変性  
シリコーンレジン 5

イソステアリアルアルコール 5  
(油剤粘度9.5cs、30℃)

## 油剤H(比較例)

20csポリジメチルシロキサン 96

ステアリン酸マグネシウム 4  
(油剤粘度17.7cs、30℃)

①  $R = C_3, C_4$ アルキル基;

$PO/EO = 2/3$ (モル比)

$PO/EO$  MW = 248

②  $R = C_3, C_4$ アルキル基;

$PO/EO = 4/6$ (モル比)

$PO/EO$  MW = 500

③  $R = C_3$ アルキル基;

$PO/EO = 5/1$ (モル比)

$PO/EO$  MW = 330

④  $R = C_3, C_4$ アルキル基;

$PO/EO = 5/5$ (モル比)

$PO/EO$  MW = 510

各油剤の配合比率は、いずれも重量比である。

また、配合油剤の粘度はいずれも50cs以下であっ

た。本発明の油剤組成は上記実施例記載の処方に

限定されるものではない。

## 測定結果

	F/F		F/つや消Cr		F/セラミック	
	$\mu s$	R	$\mu s$	R	$\mu s$	R
A	0.62	0.9	0.61	0	0.62	0
B	0.60	0.3	0.65	0	0.65	0
C	0.60	1.3	0.67	0	0.65	0
D	0.58	0.9	0.60	0	0.60	0
E	0.72	2.4	0.85	2.4	0.90	2.5
F	0.70	0.9	0.81	0.8	0.85	0.6
G	0.68	8.6	0.98	17.6	1.04	11.0
H	0.64	2.2	0.68	1.5	0.69	1.0

R: (g)

## 測定法

下図に従い測定を行い、得られた測定チャートから計算する。

摩擦体に直角に走行糸を掛け、一端に荷重(T1=7g)をつらし、他端をUゲージに固定し、Uゲージを30mm/minで移動し、摩擦体との間に生ずる摩擦力( $\mu s$ )、スティックスリップ(R)を測定する。

## 発明の効果

一般式[1]で示される両末端ブロック型ポリエーテル変性シリコーンオイルは、これを用いることによって、特に金属石鹸等を使用しなくてもF/F $\mu s$ 、F/M $\mu s$ を低下できるので、後加工工程での織物品位を向上させることができ、更に均一系の油剤にすることができるので、操作性が大幅に向上する。

また、処理剤のベース成分である鉱物油、ジメチルポリシロキサン等に対し、つなぎ剤を使用しなくても均一に混ざり合うので、均一系の油剤にすることができると同時に、つなぎ剤による糸質

の低下、例えば質変、膨潤等を防ぐことができる。

特許出願人 松本油脂製薬株式会社

代理人 弁理士 青山 葆 ほか1名

手続補正書

平成 1 年 12 月 12 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願 第 277564 号



2. 発明の名称

ポリウレタン弾性繊維用油剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 松本油脂製薬株式会社

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 弁理士(5214) 青 山 森



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書、第9頁、第6行、「酸：マレイン酸や  
フタル酸等」とあるを「酸、マレイン酸、フタル酸等」  
に訂正する。

以 上

